

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-290147

(43)Date of publication of application : 05.11.1996

---

(51)Int.Cl.                      B09B 3/00  
                                  A62D 3/00  
                                  B29B 17/00  
                                  C08J 11/10  
                                  C10J 3/00  
                                  // C10G 1/10  
                                  C10L 3/06

---

(21)Application number : 07-352263

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP

(22)Date of filing : 28.12.1995

(72)Inventor : TAKAHASHI KATAYUKI  
                 SAKONOOKA AKIHIKO  
                 IKEDA YASUNARI  
                 KATAGIRI TOMOKI

---

(30)Priority

Priority number : 07 56779

Priority date : 22.02.1995

Priority country : JP

---

## (54) TREATMENT OF CHLORINE -CONTAINING PLASTIC SCRAP

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a treating method capable of reutilizing by dechlorinating a shredder dust or the like without generating harmful chlorine compounds such as dioxin to convert an organic waste into fuel and further recovering the metallic portion as a source.

CONSTITUTION: In the treating method for converting a plastic scrap into fuel by carbonizing, the chlorine-containing plastic scrap is carbonized in the presence of metallic chips under a non-oxidizing atmosphere at 300-600° C. Chlorine contained in the plastic scrap is fixed in a residue to be separated from the carbonized gas by allowing the chlorine to react with the metallic chips to produce a metallic chloride nonvolatile at the carbonizing temp. and to recover the effluent and on the other hand, the water soluble metallic chloride is dissolved and removed by washing the carbonized residue and dechlorinated.

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-290147

(43) 公開日 平成8年(1996)11月5日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 9 B 3/00			B 0 9 B 3/00	3 0 2 A
A 6 2 D 3/00	Z A B		A 6 2 D 3/00	Z A B
B 2 9 B 17/00	Z A B	9350-4F	B 2 9 B 17/00	Z A B
C 0 8 J 11/10	Z A B		C 0 8 J 11/10	Z A B
C 1 0 J 3/00			C 1 0 J 3/00	A

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平7-352263	(71) 出願人	000006264 三菱マテリアル株式会社 東京都千代田区大手町1丁目5番1号
(22) 出願日	平成7年(1995)12月28日	(72) 発明者	高橋 堅之 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱 マテリアル株式会社総合研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平7-56779	(72) 発明者	迫ノ岡 晃彦 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱 マテリアル株式会社総合研究所内
(32) 優先日	平7(1995)2月22日	(72) 発明者	池田 泰成 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱 マテリアル株式会社総合研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 大家 邦久 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含塩素プラスチック廃材の処理方法

(57) 【要約】

【課題】 シュレグダーダストなどをダイオキシンなどの有害な塩素化合物ガスを発生させずに脱塩素化処理し、有機廃棄物を燃料化して再利用し、さらに金属分の回収による再資源化が可能な処理方法の提供。

【解決手段】 プラスチック廃材を乾留して燃料化する処理方法において、含塩素プラスチック廃材を金属屑の混在下、非酸化性雰囲気下で、300～600℃の温度で乾留し、上記プラスチック廃材に含有される塩素を金属屑と反応させて該乾留温度では揮発しない金属塩化物を生成させることにより該塩素を残渣中に固定して乾留ガスから分離し、留出分を回収する一方、乾留残渣を洗浄して水溶性金属塩化物を溶解除去して脱塩素化することを特徴とする含塩素プラスチック廃材の処理方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 プラスチック廃材を乾留して燃料化する処理方法において、含塩素プラスチック廃材を金属屑の混在下、非酸化性雰囲気下で、300～600℃の温度で乾留し、上記プラスチック廃材に含有される塩素を金属屑と反応させて該乾留温度では揮発しない金属塩化物を生成させることにより該塩素を残渣中に固定して乾留ガスから分離し、留出分を回収する一方、乾留残渣を洗浄して水溶性金属塩化物を溶解除去して脱塩素化することを特徴とする含塩素プラスチック廃材の処理方法。

【請求項2】 含塩素プラスチック廃材を、金属屑の混在下、非酸化性雰囲気下で、300～450℃の温度で低温乾留し、上記プラスチック廃材に含有される塩素を金属屑と反応させて該乾留温度では揮発しない金属塩化物を生成させることにより該塩素を残渣中に固定して乾留ガスから分離し、留出分を回収する一方、該残渣を洗浄して水溶性金属塩化物を溶解除去して脱塩素化した後に、さらに該洗浄残渣を450～600℃で高温乾留して有機物を加熱分解し留出分を回収し、さらに該残渣から金属分を回収する請求項1に記載の処理方法。

【請求項3】 乾留を、酸素濃度16 vol%以下の非酸化性雰囲気で行う請求項1または2に記載の処理方法。

【請求項4】 乾留を、酸素濃度4 vol%以下の非酸化性雰囲気で行う請求項3に記載の処理方法。

【請求項5】 上記乾留により、プラスチック廃材に含まれる塩素を金属屑と反応させて、塩化鉄(II) ( $\text{FeCl}_2$ )、塩化銅(I) ( $\text{CuCl}$ )、塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2$ )、塩化鉛(II) ( $\text{PbCl}_2$ )、塩化亜鉛 ( $\text{ZnCl}_2$ )、塩化ナトリウム ( $\text{NaCl}$ )、塩化マグネシウム ( $\text{MgCl}_2$ ) および次亜塩素酸アルミニウム ( $\text{AlOCl}$ ) の非揮発性金属塩化物を生成させる請求項1～4のいずれかに記載の処理方法。

【請求項6】 回収した乾留残渣を洗浄後、粉碎し、磁選して鉄屑を分離回収する一方、その残留分から非鉄金属と炭化物を分離回収する請求項1～5のいずれかに記載の処理方法。

【請求項7】 金属屑の混在した含塩素プラスチック廃材がシュレッダーダストである請求項1～6のいずれかに記載の処理方法。

【請求項8】 金属屑と共にカルシウム含有塩基性無機化合物を添加して乾留する請求項1～7のいずれかに記載の処理方法。

【請求項9】 カルシウム含有塩基性無機化合物として消石灰、生石灰または炭酸カルシウムを用いる請求項8に記載の処理方法。

【請求項10】 乾留残渣をアルカリ洗浄し、残渣から溶脱した金属分を水酸化物として回収する請求項1～9のいずれかに記載の処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、含塩素プラスチック廃材を無害化处理する方法に関し、より詳しくは、塩素含有有機物、例えば、塩化ビニルなどの塩素含有プラスチックを廃棄処理する際に、ダイオキシンなどの有害な塩素化合物を発生させずに処理する方法に関するものであり、廃棄物中のプラスチック分を燃料化して再利用すると共に金属分の再資源化が容易に図れる方法であって、シュレッダーダストなどの廃棄物処理方法として適切な方法である。

## 10 【0002】

【従来の技術】近年、都市ゴミや産業廃棄物が急増し、その埋立処分や焼却処分が社会問題化している。特に、廃棄された自動車や家電製品などの破碎処理によって生じるシュレッダーダストなどが急速に増加しており、その対策が現在緊急の課題になっている。このシュレッダーダストは、配線の被覆材である塩化ビニルなどのプラスチック廃棄物と金属屑が混在したものであり、現在その大部分は埋立処理されている。一方、産業廃棄物に含まれるプラスチック廃棄物については、資源再利用の観点から、その燃料化（固形燃料化、油化、ガス化）が図られており、その代表的な方法としてプラスチック廃材やゴム廃材を乾留して油分とガス分を回収する方法が知られている（特開昭48-67号、同49-90773号、同50-4168号、同50-85573号）。

## 20 【0003】

【従来技術の問題点】ところが、塩化ビニルなどの塩素含有プラスチックは、その塩素分が加熱分解時に塩化水素として揮発し装置の腐食を招き、また回収した燃料に混入する難点がある。さらに空気存在下で焼却する方法においてはダイオキシンなどの有害な塩素化合物が発生する問題がある。そこで、含塩素プラスチック廃棄物については、焼却処理に先立ち高温の水蒸気を添加して低温乾留することにより、塩素分を塩化水素として分離する方法（特開昭48-60466号）や、塩化ビニル樹脂に鉄または酸化鉄を添加して加熱処理することにより、塩素を鉄と反応させて3価の塩化鉄 $\text{FeCl}_3$ とした後に、この塩化鉄をガス化して分離する方法（特公昭50-32264号）が知られている。

【0004】しかし、前者の方法では塩化水素による腐食の問題は解決されず、また後者の方法は、塩素を昇華性の高い塩化鉄(III)に転換することにより低い加熱温度で熱分解処理できるようにしたものであり、塩素分をガス化して分離する点においては従来の方法と変わりなく、熱分解後に生成ガスと塩化鉄ガスを分離する工程が必要であるため処理工程が複雑であり、燃料化および再資源化の効率も低い。さらに、上記いずれの方法も金属屑が多量に含まれるシュレッダーダストについては、金属屑が回収されずに焼却灰として多量に残り、この焼却灰は重金属の溶出や粉塵の発生を防止するためセメント固化して埋立て処理するか、熔融して安定なスラグにす

の必要があり、再資源化の上で問題が残る。

#### 【0005】

【発明の解決課題】本発明は、従来の塩素含有プラスチック廃材の処理方法における上記課題を解決する処理方法を提供するものであり、塩化ビニルなどの塩素含有プラスチック廃材を乾留処理して燃料化する際に、金属屑の混在下かつ非酸化性雰囲気下で乾留することにより含有塩素を金属屑と反応させ非昇華性の金属塩化物として生成ガスから分離して残渣中に残し、この塩素の固定化により有害な塩素化合物ガスの発生を防止して廃棄物の無害化を図り、燃料化と共に金属分をも資源化してその実用性を高めたものである。

#### 【0006】

【課題解決の手段】すなわち本発明によれば、以下の構成からなる含塩素プラスチック廃材の処理方法が提供される。

(1) プラスチック廃材を乾留して燃料化する処理方法において、含塩素プラスチック廃材を金属屑の混在下、非酸化性雰囲気下で、300～600℃の温度で乾留し、上記プラスチック廃材に含有される塩素を金属屑と反応させて該乾留温度では揮発しない金属塩化物を生成させることにより該塩素を残渣中に固定して乾留ガスから分離し、留出分を回収する一方、乾留残渣を洗浄して水溶性金属塩化物を溶解除去して脱塩素化することを特徴とする含塩素プラスチック廃材の処理方法。

【0007】また本発明によれば、上記処理方法において乾留を低温と高温に分けて段階的に行う以下の処理方法が提供される。

(2) 含塩素プラスチック廃材を、金属屑の混在下、非酸化性雰囲気下で、300～450℃の温度で低温乾留し、上記プラスチック廃材に含有される塩素を金属屑と反応させて該乾留温度では揮発しない金属塩化物を生成させることにより該塩素を残渣中に固定して乾留ガスから分離し、留出分を回収する一方、該残渣を洗浄して水溶性金属塩化物を溶解除去して脱塩素化した後に、さらに該洗浄残渣を450～600℃で高温乾留して有機物を加熱分解し留出分を回収し、さらに該残渣から金属分を回収する上記(1)に記載の処理方法。

【0008】さらに本発明によれば、上記処理方法についてより具体的な以下の処理方法が提供される。

(3) 乾留を、酸素濃度16 vol%以下の非酸化性雰囲気で行う上記(1)または(2)に記載の処理方法。

(4) 乾留を、酸素濃度4 vol%以下の非酸化性雰囲気で行う上記(3)に記載の処理方法。

(5) 上記乾留により、プラスチック廃材に含まれる塩素を金属屑と反応させて、塩化鉄(II) ( $\text{FeCl}_2$ )、塩化銅(I) ( $\text{CuCl}$ )、塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2$ )、塩化鉛(II) ( $\text{PbCl}_2$ )、塩化亜鉛 ( $\text{ZnCl}_2$ )、塩化ナトリウム

( $\text{NaCl}$ )、塩化マグネシウム ( $\text{MgCl}_2$ ) および次亜塩素酸アルミニウム ( $\text{AlOCl}$ ) の非揮発性金属塩化物を生成さ

せる上記(1)～(4)のいずれかに記載の処理方法。

(6) 回収した乾留残渣を洗浄後、粉碎し、磁選して鉄屑を分離回収する一方、その残留分から非鉄金属と炭化物を分離回収する上記(1)～(5)のいずれかに記載の処理方法。

(7) 金属屑の混在した含塩素プラスチック廃材がシュレッターダストである上記(1)～(6)のいずれかに記載の処理方法。

(8) 金属屑と共にカルシウム含有塩基性無機化合物を添加して乾留する上記(1)～(7)のいずれかに記載の処理方法。

(9) カルシウム含有塩基性無機化合物として消石灰、生石灰または炭酸カルシウムを用いる上記(8)に記載の処理方法。

(10) 乾留残渣をアルカリ洗浄し、残渣から溶脱した金属分を水酸化物として回収する上記(1)～(9)のいずれかに記載の処理方法。

#### 【0009】

【発明の実施形態】本発明において含塩素プラスチック廃材とは塩化ビニルなどの塩素含有樹脂に代表されるプラスチック(樹脂)廃棄物を言う。塩化ビニルは電線の被覆材などとして多量に用いられており、理論的には56重量%(以下%と表示)程度の塩素を含有し、他のポリオレフィン系樹脂およびポリスチレン樹脂などとは、その燃焼、熱分解の挙動が大きく異なり、比較的低温(約200℃以上)で、塩化水素を発生しつつ熱分解が進行する。

【0010】本処理方法は、この塩化水素の発生を避けるために、含塩素プラスチック廃材を金属屑の混在下かつ非酸化性雰囲気下で300～600℃の温度で乾留し、含有塩素を金属屑と反応させ、乾留温度では揮発しない金属塩化物を生成させることにより残渣中に固定する。金属屑の量は、理論的にはプラスチックに含まれる塩素の全量を金属塩化物に変えるのに足りる量であれば良いが、実際は反応性等の問題から、反応当量より過剰であることが好ましい。含塩素プラスチック廃材と金属屑が混在する代表的なものは上記シュレッターダストである。通常、シュレッターダストには概ね10～30重量%の金属屑が含まれており、残余は主に樹脂成分である。本処理方法は、このシュレッターダストを金属屑と樹脂成分が混在したまま処理することができる。

【0011】塩化ビニルを主成分とする電線の被覆材を、金属屑を混在させずに窒素ガス雰囲気下で300～600℃に乾留すると、300℃までに含有塩素の80%強は塩化水素として揮散するが、シュレッターダストを金属屑が混在するままで上記温度で乾留すると、塩化ビニルの分解によって生じる塩化水素はダスト中に含まれる鉄、銅、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、ナトリウム、鉛などの金属と反応して上記乾留温度では気化しない金属塩化物を形成し、これが乾留残

渣中に固形分として残るため塩素ガスや塩化水素ガスなどが殆ど発生しない。

【0012】なお、金属屑に代え、または金属屑と共にカルシウム含有塩基性無機化合物を加えても良い。カルシウム含有塩基性無機化合物としては消石灰、生石灰または炭酸カルシウムなどが用いられる。この場合も同様にプラスチックの分解によって生じた塩素はこれらカルシウム化合物と反応して塩化カルシウムとなり、残渣に固定される。従って、廃材中の金属量が少ない場合にはこれらのカルシウム化合物を加えることにより、容易に

10 10 13】乾留温度の範囲は、樹脂中の塩素が分解する300℃以上から廃材中の樹脂成分の大部分が分解する600℃以下が適当である。300℃より低いと脱塩化水素が進まず、また、600℃を越えると金属塩化物の一部が揮発してガス中に移行するので好ましくない。

【0014】乾留時間は樹脂が熱分解して反応が十分に進行し、金属塩化物の生成が終了するために十分な時間行う。廃材の処理量や温度等にもよるが、約200gのプラスチック廃材を分解するのに必要な時間は概ね30

20 15】さらに乾留は窒素などの不活性ガスを導入して空気を排出した非酸化性雰囲気で行う。この場合、非酸化性雰囲気とは酸素濃度16 vol%以下であることを云う。好ましくは酸素濃度4 vol%以下の不活性ガス雰囲気が適当である。空气中（酸化性雰囲気）で乾留すると混在する鉄などが乾留時に酸化し、酸化数の高い揮発性の塩化物を形成するので好ましくない。例えば、鉄は空气中で乾留すると有機物廃材中の含有塩素と反応して塩化鉄(III)  $\text{FeCl}_3$  を生じる。この塩化鉄(III)は沸点が約317℃であり、塩化鉄(II)  $\text{FeCl}_2$  の沸点（約1023℃）よりも格段に低い温度で揮発するので、乾留時に気化し塩素を残渣中に固定する作用を果さない。

【0016】乾留は多段に分けて行くとよく、例えば、含有塩素の大部分が離脱する300～450℃程度、好ましくは300～350℃の温度で1次乾留を行い、引き続き、その残渣を被覆材を含む樹脂類の大半が分解する450～600℃の温度で2次乾留を行う。

【0017】1次乾留の段階で含有塩素はその殆ど全量が分解して金属屑と反応し金属塩化物として乾留残渣に残り、乾留ガス中に揮発する量はごく僅かである。1次乾留において、樹脂の大部分は含有塩素の離脱と共に熱分解し、乾留ガスとして揮発する。この乾留ガスをコンデンサーに導き、冷却凝縮して乾留液を回収し、さらに乾留液を遠心分離等により油水分離する。また、未凝縮のガス分をアルカリ液に導き、アルカリ洗浄によってガス中にごく僅か残留する塩素分を捕集分離した後に回収する。この乾留ガスは主に炭化水素ガスであり燃料ガスとして再利用することができる。

【0018】1次乾留残渣中の金属塩化物は大部分が水溶性であり、この残渣を洗浄して金属塩化物を溶解させる。洗浄は水洗でもよく、また苛性ソーダや石灰等を加えたアルカリ洗浄でもよい。苛性ソーダや石灰等を加えて洗浄することにより、洗浄液が中和され、残渣から溶脱した金属イオンは、水酸化物として沈殿するので、これを分離回収することができる。この場合、洗浄液のアルカリ量は、溶脱した金属分が水酸化物沈殿を生じるpH域になる量を用いる。最適pH域は金属の種類等によって異なり、各々の金属種等に応じてアルカリ量を定めれば良い。

【0019】なお、洗浄排液のpH値が排水の規制値を外れる場合には上記金属水酸化物を回収した後に排水のpHを再度調整して排水規制値の範囲内におさめる。具体的には、現在の排出基準では排水のpHが5.8～8.6の範囲に規制されているので、この規制値を外れるときには金属水酸化物を回収した後に再度pHを調整して上記範囲内に整える。

【0020】この他に、水洗により溶脱された金属塩化物は、例えば、電気透析やイオン交換樹脂による方法、洗浄液を煮沸して結晶化させる方法など常用の方法により分離回収しても良い。

【0021】1次乾留残渣を洗浄後、2次乾留する。2次乾留により樹脂の大部分が熱分解してガス化する。1次乾留の残渣に固定された塩素は乾留残渣を洗浄して除去されているので、2次乾留の留出ガスには塩素ガスないし塩化水素ガスは殆ど含まれておらず、乾留ガスの大部分は水素および炭化水素である。これを1次乾留の場合と同様に冷却部に導いて凝縮し、乾留液を回収する。一方、未凝縮のガス分はアルカリ液に導き、アルカリ洗浄によってガス中にごく僅か残留する塩素分を捕集分離した後に回収する。

【0022】上記乾留液からは1次乾留の場合と同様に水分を遠心分離などにより除去し、油分を回収する。回収した乾留ガスおよび油分は燃料として再利用することができる。なお乾留は2段に限らず、乾留温度を段階的に変えて数回繰り返してもよい。乾留ガスの成分例(vol%)を以下に示す。

【0023】 $\text{H}_2$  : 51%、 $\text{CH}_4$  : 17%、 $\text{CO}_2$  : 0.05%、 $\text{CO}$  : 7.6%、 $\text{C}_2\text{H}_4$  : 0.6%、 $\text{C}_2\text{H}_6$  : 2.6%、 $\text{C}_3\text{H}_8$  : 1.1%、 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  : 1.0%

【0024】2次乾留の残渣は洗浄してごく僅かに残る金属塩化物を除去した後、乾燥し、粉碎した後に磁選などにより鉄屑を分離し、回収する。この鉄屑はスクラップとして再利用することができる。鉄を除去した乾留残渣は比重選別、重液選別などの選別方法によって炭化物と非鉄金属屑とに分離し、炭化物は燃料として回収する一方、非鉄金属屑は金属製錬の原料として回収する。炭化物の分離回収方法は上記比重差を利用した方法に限ら

ず、形状や粒度の差を利用した方法を利用しても良い。なお、残渣の洗浄は水洗でも良く、あるいはアルカリ洗浄でも良い。2次乾留残渣の洗浄液からの金属分の回収は、1次乾留時における乾留残渣の洗浄と同様に行えば良い。

【0025】以上の処理方法によれば、プラスチック廃材に含まれる塩素の約70%以上、好適には約80%以上、さらに好ましくは99%以上の塩素が揮発せずに残渣中に固定して除去される。従来の燃焼処理においては含有塩素の約30~80%がガス化して揮散するのに対して塩素固定化の割合が極めて高く、また乾留残渣に固定された金属塩化物は洗浄により容易に溶脱できるので、後処理の負担も少ない。

#### 【0026】

【実施例】本発明を実施例によって以下に具体的に説明する。なお本実施例は例示であり本発明の範囲を限定するものではない。

#### 【0027】実施例1

シュレッダーダスト（カーダスト）195g（金属分45g、樹脂分121g、樹脂中塩素4.8g、その他29g）を図1に示す乾留装置を用い、ルツボ炉1の炉内を窒素ガス雰囲気中に保ち、300℃の温度で1.5時間加熱して1次乾留を行った。乾留ガスをコンデンサー2に導入して乾留液（26ml）を受器3に回収し、未凝縮の乾留ガスを受器4の苛性ソーダ液（濃度1%、100ml）に通じて回収した。乾留液は遠心分離により水分と油分（8ml）に分離し\*

表1：実施例1の結果

		トラップ液	乾留液	残渣洗浄液	残渣
1次乾留 (300℃)	容・重量	100ml	26ml	500ml	162g
	塩素量g	痕跡	痕跡	4.02g	(0.85g)
	%	--	--	82%	(18%)
2次乾留 (560℃)	容・重量	100ml	23ml	500ml	87g
	塩素量g	痕跡	痕跡	0.62g	0.23g
	%	--	--	13%	5%

- (注) 1. サンプル：重量195g、塩素含有量4.87g  
 2. 残渣中の塩素量は、その後の乾留によって回収された残渣洗浄液および3次乾留残渣の合計量  
 3. 塩素量%は、試料の塩素量を100とした百分比  
 4. トラップ液はいずれも濃度1%の苛性ソーダ液

#### 【0031】比較例1

被覆電線用塩化ビニル樹脂屑（8.1g）を用い、金属屑を混在させずに、アルミナ炉芯管を用い、炉内に窒素ガスを導入し、300℃で1次乾留を行い、さらに1000℃に加熱して2次乾留を行った。1次および2次乾留ガスは各々10%濃度の苛性ソーダ液（100ml）に導入してガス中の塩素を塩素イオンとして捕捉し、その塩素濃度を測定した。また、乾留残渣は200mlの純水で60分間洗浄し、その洗浄液について塩素濃度を測定した。この結

\*た。油分の主成分はA重油相当品で、アルカリ洗浄後の乾留ガス（17ml）の主成分は水素とメタンであり、いずれも燃料として再利用でき、かつその塩素含有量は痕跡程度であった。

【0028】一方、1次乾留の残渣（162g）を500mlの純水で洗浄し、この洗浄液の塩素量を測定したところ

4.02gであった。引き続き、1次乾留の洗浄残渣を上記乾留装置を用い、560℃の温度で1.5時間加熱して2次乾留を行い、凝縮後、23mlの乾留液と、18リットルの乾留ガスを回収した。乾留液は遠心分離により油分と水分に分離し、また乾留ガスはアルカリ洗浄した。この2次乾留残渣（87g）を500mlの純水で洗浄し、洗浄液中の塩素含有量を測定したところ0.62gであった。一方、乾留ガスについて同様に塩素量を測定したところ塩素は殆ど含まれていなかった。また、2次乾留ガスの主成分は1次乾留ガスと同様に水素とメタンであり、この乾留油はA重油相当品であった。

【0029】以上のように、1次乾留によって、含有塩素のほぼ全量が1次乾留残渣に固定され、この約82%が残渣の水洗によって除去される。また、回収された乾留液および乾留ガスには塩素がほとんど含まれず、しかも、これらの主成分は燃料油および燃料ガスとなる水素およびメタンである。本実施例の結果を表1にまとめて示した。

#### 【0030】

【表1】

果を表2に示した。表2に示すように、1次乾留ガスおよび2次乾留ガスのアルカリ洗浄液中の塩素量は各々2.0g、0.01gであり、また乾留残渣の塩素量は0.34gであり、含有塩素の約85%がガス化して1次乾留ガス中に混入し、塩素を分離することができない。

#### 【0032】

【表2】

表2: 比較例1の結果

	サンプル	1次トラップ液	2次トラップ液	残 渣
容・重量	8. 1 g	100ml	100ml	2. 23 g
塩素量 g	2. 35 g	2. 00 g	0. 01 g	0. 34 g
%	100%	85%	0. 5%	15%

(注) 1. 塩素量%は、試料の含有塩素量に対する百分比  
 2. トラップ液はいずれも濃度10%の苛性ソーダ液

## 【0033】実施例2～4

アルミナ炉芯管を有する管状炉を用いたほかは実施例1と同様の乾留装置により、表3に示す温度および雰囲気条件下で、成分の異なるシュレッターダストを乾留した。実施例2の試料No. 1～6は原料のFe, Cu, Caの含有量が平均的なシュレッターダストに相当する場合、実施例3の試料No. 7～8はFeの含有量が多い場合であり、実施例4の試料No. 9～10はCuの含有量が多い場合である。表3に示すように、本実施例の試料No. 1～10はいずれも乾留ガス中の塩素量は含有塩素量の1%未満であり、含有塩素のほぼ全量が残渣に残り、さらに残渣の洗浄により、その96～98%が溶脱している。

## 【0034】比較例2～5

実施例2と同様の乾留装置を用い、表4に示す成分のシュレッターダストを原料とし、表4の温度および雰囲気中で乾留した。この結果を表4に示した。なお比較例2の試料No. 11は実施例2に対応し試料No. 12は実施例4に対応しており、いずれも乾留温度を700℃にした場合である。また比較例3の試料No. 13は実施例2に対応し試料No. 14は実施例4に対応しており、いずれも乾留温度を250℃にした場合である。比較例4の試料No. 15, 16は実施例2に対応しており、空気吹込下300℃、560℃で乾留した場合である。なお比較例5は金属を含有しない試料を実施例2の試料No. 1と同一の条件で乾留した場合である。

【0035】比較例2に示すように、700℃で乾留したものは温度が高いので3～4%の塩素がガス化して乾留ガスに混入している。また比較例3に示すように、乾留温度が250℃では、温度が低いので含有塩素の71～74%が洗浄残渣に残り、大部分が分解されていない。さらに比較例4に示すように、空気を吹込む従来の熱分解方法では、含有塩素の38～52%がガス化して乾留ガスあるいは乾留油に混入する。また比較例5に示すように、金属が存在しない場合には、77%の塩素は揮発して乾留ガスあるいは乾留油に含まれるようになる。

## 【0036】実施例5および比較例6

原料中のFe, Cu, Caの含有量が平均的なシュレッターダストの半分以下であるものに、生石灰、消石灰、炭酸カルシウムを各々添加した場合（比較例5：試料No19, 20, 21）と、これらのカルシウム化合物を添加しない場合（比較例6）について実施例1と同様の処理を行った。この結果を表5に示した。カルシウム化合物を添加しない比較例6（試料No18）は乾留ガス中に塩素が10%混入するが、生石灰、消石灰、炭酸カルシウムを添加した実施例5（試料No19～21）は実施例2～4と同様に99%の塩素が残渣に固定されている。

## 【0037】

## 【表3】

表3: 実施例2~4の乾留処理の効果

試料No.	実 施 例 2						実施例3		実施例4	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
原料の塩素量%	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	2.7	2.7	4.0	4.0
原料の鉄量 %	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	8.0	8.0	0.2	0.2
原料の銅量 %	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	1.0	1.0	10	10
原料のカルシウム量% (生石灰換算)	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	2.0	2.0	2.4	2.4
カルシウム化合物 添加量 g	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
乾留温度 °C	300	350	400	450	500	560	300	560	300	560
雰囲気	空 気 遮 断									
乾留ガス重量 g	4.6	7.2	11.5	13.8	18.4	21.1	4.3	20.2	4.9	24.1
塩素量%	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1	<1	<1
乾留油 重量 g	7.4	9.8	14.3	15.8	22.6	32.1	9.1	32.6	7.2	33.0
塩素量%	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
残渣 重量 g	88.1	83.0	74.2	70.4	59.0	46.8	86.6	47.2	87.9	42.9
塩素量%	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	99	>99	>99
洗浄残渣重量 g	83.1	78.4	69.6	65.6	54.4	42.2	82.5	43.1	81.7	36.5
塩素量%	2.0	3.0	3.0	2.0	4.0	3.0	3.0	3.0	4.0	2.0
洗浄液塩素量%	98.0	96.0	97.0	98.0	96.0	97.0	97.0	96.0	96.0	98.0

(注) 原料の塩素量%は原料のシュレッダーダスト中の塩素含有量比  
乾留ガス、乾留油、残渣、洗浄残渣および洗浄液の塩素量%はこれらに含まれる  
塩素含有量を、原料の塩素量を100としたときの百分比で示す。

【0038】

【表4】

表4: 比較例2~5の乾留処理の効果

試料No.	比較例2		比較例3		比較例4		比較例5
	11	12	13	14	15	16	17
原料の塩素量%	3.0	4.0	3.0	4.0	3.0	3.0	3.5
原料の鉄量 %	5.6	0.2	5.6	0.2	5.6	5.6	0.0
原料の銅量 %	3.0	10	3.0	10	3.0	3.0	0.0
原料のカルシウム量% (生石灰換算)	3.6	2.4	3.6	2.4	3.6	3.6	0.0
カルシウム化合物 添加量 g	—	—	—	—	—	—	—
乾留温度 °C	700	700	250	250	300	560	300
雰囲気	空 気 遮 断				空 気 吹 込		空気遮断
乾留ガス重量 g	43.5	34.9	2.3	3.5	31.7	40.7	7.2
塩素量%	4.0	3.0	<1	<1	36.0	50.0	69.0
乾留油 重量 g	26.8	33.3	4.6	5.8	3.9	25.3	11.6
塩素量%	<1	<1	<1	<1	2.0	2.0	8.0
残渣 重量 g	29.7	31.8	92.0	90.7	87.1	84.6	81.2
塩素量%	96.0	97.0	>99	>99	62.0	48.0	23.0
洗浄残渣重量 g	25.0	31.8	90.6	89.1	83.7	81.5	81.2
塩素量%	1.0	1.0	71.0	74.0	12.0	2.0	23.0
洗浄液塩素量%	95.0	96.0	29.0	26.0	50.0	46.0	0.00

(注) 原料の塩素量%は原料のシュレッダーダスト中の塩素含有量比  
乾留ガス、乾留油、残渣、洗浄残渣および洗浄液の塩素量%はこれらに含まれる  
塩素含有量を、原料の塩素量を100としたときの百分比で示す。

【0039】

【表5】

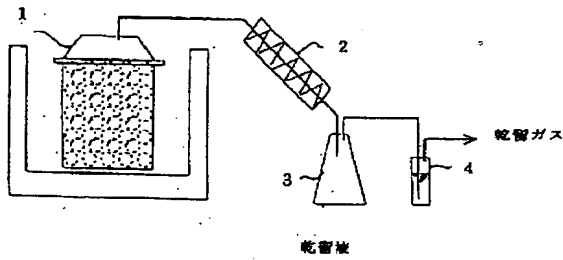


表5：実施例5、比較例6の乾留処理の効果

	比較例6	実施例5		
試料No	18	19	20	21
原料の塩素量%	6.5	6.5	6.5	6.5
原料の鉄量 %	2.5	2.5	2.5	2.5
原料の銅量 %	1.1	1.1	1.1	1.1
原料のカルシウム量% (生石灰換算)	1.6	1.6	1.6	1.6
カルシウム化合物 添加量 g	—	生石灰 5	消石灰 7	炭酸Ca 9
乾留温度 ℃	560	560	560	560
雰囲気	空	気	遮	断
乾留ガス重量 g	16.5	22.0	18.5	17.6
塩素量%	10.0	<1	<1	<1
乾留油 重量 g	29.3	35.0	32.7	33.2
塩素量%	1.0	1.0	1.0	1.0
残渣 重量 g	54.2	45.0	55.8	58.2
塩素量%	89.0	99.0	99.0	99.0
洗浄残渣重量 g	44.4	34.7	45.4	47.9
塩素量%	2.0	1.0	1.0	1.0
洗浄液塩素量%	87	98.0	98.0	98.0

(注) 原料の塩素量%は原料のシュレツダーダスト中の塩素含有量比  
乾留ガス、乾留油、残渣、洗浄残渣および洗浄液の塩素量%は  
これらに含まれる塩素含有量を、  
原料の塩素量を100としたときの百分比で示す。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
// C10G 1/10	Z A B	9547-4H	C10G 1/10	Z A B
C10L 3/06		6958-4H	C10L 3/00	A

(72) 発明者 片桐 知己  
東京都文京区小石川1丁目3番25号 三菱  
マテリアル株式会社地球事業センター内